

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ, ГИДРОЭНЕРГЕТИКА

РИФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (ОБЗОР)¹

© 2023 г. А. А. Филимонова^а, *, А. А. Чичиров^а, Н. Д. Чичирова^а, А. В. Печенкин^а

^аКазанский государственный энергетический университет, Красносельская ул., д. 51, г. Казань, 420066 Россия

*e-mail: aachichirova@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

После доработки 23.01.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Представлен обзор конструкций и принципов работы систем преобразования углеводородного топлива в синтез-газ в целях получения из него энергии в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). В большинстве систем ТОТЭ в качестве топлива используются метан или метансодержащие смеси (биогаз, природный газ, отходы промышленных, нефтехимических производств и др.) в связи с их доступностью и простотой в обращении в отличие от водорода. Подсистема переработки топлива составляет около 50% всей электрохимической энергетической установки. В топливных элементах происходит рециркуляция вырабатываемого тепла, которое требуется для риформинга метана. В анодном отсеке топливного элемента либо во внешнем парогенераторе, в котором используется тепло выходящих из топливного элемента газов, производится пар, необходимый для переработки углеводородного топлива. Применяемыми методами являются паровой риформинг, парциальное окисление метана, углекислотная конверсия метана и автотермический риформинг. Паровой риформинг – наиболее изученный и часто применяемый метод. Внешний риформинг используется для преобразования сложных видов углеводородного топлива. Для метана или природного газа, как правило, достаточно внутреннего риформинга с учетом поддержания коэффициента рециркуляции топлива, мольных соотношений пара к углероду и углерода к кислороду. При сравнении существующих способов получения синтез-газа для ТОТЭ максимальный расход пара и наибольшая эффективность процесса отмечаются при паровом риформинге. Парциальное окисление метана является небезопасным процессом вследствие использования чистого кислорода. Углекислотная конверсия метана, несмотря на низкую эффективность, позволяет утилизировать углекислый газ и способствует дополнительной декарбонизации процесса. Автотермический риформинг сочетает преимущества парового риформинга и парциального окисления метана, но имеет сложное исполнение.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, риформинг метана, углеводородное топливо, водородная энергетика, парциальное окисление метана, углекислотная конверсия метана, электрохимическая конверсия

DOI: 10.56304/S0040363623080027

Применение твердооксидных топливных элементов для риформинга (переработки) метана и другого углеводородного топлива открывает новые возможности для развития “зеленого”, энерго- и экономически эффективного получения водорода. Одно из преимуществ риформинга в ТОТЭ – использование разнообразного топлива. С начала 2000-х годов исследуется работа ТОТЭ на различных топливах, включая природный газ, биогаз, уголь и синтез-газ, полученный при газификации биомассы [1–3]. Интерес представляет изучение влияния термодинамических парамет-

ров реакции окисления, состава топлива и продуктов реакции окисления на эффективность работы ТОТЭ [4]. Считается, что при использовании углеводородного топлива возможно снижение цены на водородные энергоустановки и ускорение внедрения ТОТЭ [5–7]. Цель настоящей работы – обзор существующих систем риформинга углеводородного топлива для электрохимических устройств на водороде с определением наиболее перспективных технологий для последующего их использования в промышленных масштабах.

Полная ТОТЭ-система включает в себя три основные стадии: газообработку, электрохимическую конверсию и дожигание. Газообработка состоит из риформинга газа и газоочистки (десульфуризации). Электрохимическое преобразование

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки “Изучение процессов в гибридной энергетической установке топливный элемент – газовая турбина” (шифр проекта: FZSW-2022-0001).

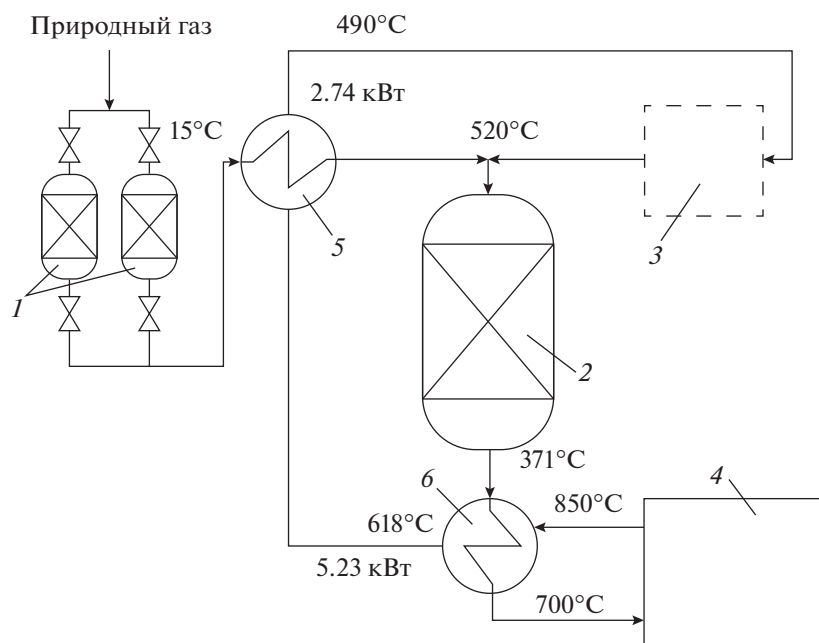


Рис. 1. Система для демонстрации ТОТЭ Siemens мощностью 50 кВт [8].

1 – десульфуризатор (активированный уголь); 2 – каталитический адиабатический аппарат предварительного риформинга; 3 – анодная вытяжная горелка и подсистема рекуперации пара; 4 – ТОТЭ; 5 – подогреватель углеводородного топлива; 6 – подогреватель топлива для ТОТЭ

происходит в стеке (батарее), размеры которого составляют примерно 25% размеров системы. Около 50% энергосистемы представлено процессом подготовки и риформинга топлива (рис. 1).

В качестве топлива для ТОТЭ используются водород и монооксид углерода. При риформинге происходит разделение углеводородного топлива, например природного газа, на компоненты для обеспечения ими топливного элемента. Благодаря высокой температуре ТОТЭ риформинг может быть выполнен очень эффективно.

Природный газ содержит серу и длинноцепочечные углеводороды. В связи с тем что ТОТЭ-системы обычно питаются природным газом вместо чистого водорода или метана, необходима очистка топливного газа. Углеводороды предварительно расщепляются в процессе риформинга в присутствии водяного пара или кислорода на водород и оксид углерода с последующим электрохимическим преобразованием в стеке ТОТЭ. Сера содержится в природном газе и добавляется в него для одоризации в целях своевременного обнаружения возможной утечки газа. Поэтому серу необходимо удалять или, по крайней мере, снижать ее концентрацию до определенного порога методами адсорбции, высокотемпературной и низкотемпературной десульфуризации (гидродесульфуризации) для предотвращения отравления каталитического материала в риформере и на аноде.

УСТРОЙСТВО СИСТЕМ РИФОРМИНГА

Система риформинга может быть внутренней или внешней. Метан в чистом виде или содержащийся в природном газе, биогазе или другом топливе преобразуется в водород и оксид углерода в секции риформинга. При внешнем риформинге реакция эндотермического парового преобразования и электрохимическая реакция топливных элементов выполняются отдельно в разных блоках, и между ними отсутствует прямая теплопередача. При внутреннем риформинге эндотермическая реакция парового преобразования и экзотермическая реакция электрохимического окисления происходят вместе, и поэтому нет необходимости в отдельном блоке.

Существует прямой и косвенный внутренний риформинг. При косвенном внутреннем риформинге преобразование топлива отделено от электрохимического процесса. В этом случае для осуществления реакции используется тепло, выделенное стеком. Кроме того, реакция может протекать под действием тепла, переданного излучением или при прямом контакте между ячейкой и блоком риформинга [9]. При прямом внутреннем риформинге углеводородная топливно-паровая смесь поступает непосредственно в анодный отсек, а топливо преобразуется на пористом анодном слое, в состав которого входит никель (рис. 2).

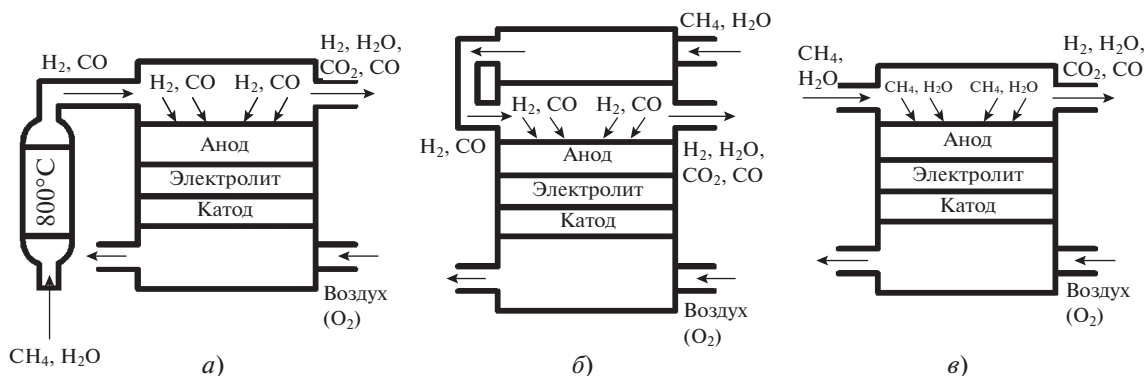


Рис. 2. Система внешнего (а), непрямого внутреннего (б) и прямого внутреннего (в) риформинга углеводородного топлива в топливных элементах [10]

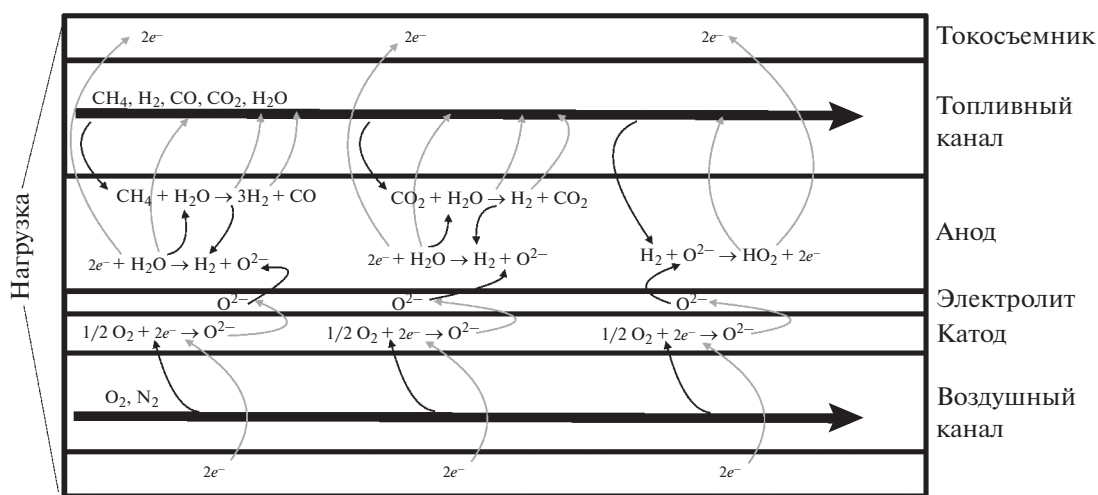


Рис. 3. Схема реакционных и транспортных процессов в ТОТЭ [12]

Компонент риформера иногда называют предриформером, чтобы заявить, что риформинг происходит и в самом ТОТЭ. Последующее преобразование риформата осуществляется на анодной стороне ТОТЭ-модуля, состоящего из одного или нескольких ТОТЭ-стеков с несколькими ячейками. Риформат реагирует на аноде с анионами кислорода, которые переносятся со стороны катода на анодную сторону через электролит (рис. 3) [11, 12]. При прямом внутреннем риформинге углеводородное топливо с паром и диоксидом углерода проходят через каталитический функциональный слой, где топливо превращается в синтез-газ до того, как достигнет анода. Каталитический слой должен обладать особыми свойствами, такими как высокая каталитическая активность в отношении риформинга углеводородов и хорошая устойчивость к осаждению углерода. Чтобы ускорить реакцию риформинга углеводородов, а также повысить стабильность никелевого металло-керамического анода против осаждения углерода, на анод наносится слой катализатора.

Благодаря подаче большого количества топливного газа к аноду, что делается для предотвращения истощения топлива, анодные выхлопные газы содержат неиспользованный водород и оксид углерода. Поэтому анодные и катодные выхлопные газы, в которых присутствует кислород, подаются в горелку для обеспечения полного сгорания. Избыточное тепло выхлопных газов может быть использовано внутренней системой рекуперации в реакции преобразования в прериформере и для предварительного нагрева топливного газа и воздуха перед их входом в стек. Таким образом происходит утилизации отработанного тепла в аппаратах системы, что позволяет повысить ее общую эффективность [11].

Пар для риформинга вырабатывается внешним источником или образуется при анодной рециркуляции выхлопных газов (АРВГ). Его можно получать при испарении обессоленной воды во внешнем парогенераторе, в котором для ее нагрева используются выхлопные газы. При примене-

нии внешнего парогенератора упрощается управление системой, поскольку количество производимого пара можно контролировать. Кроме того, пар от внешнего источника возможно в дальнейшем использовать в когенерационных и тригенерационных установках (циклы Ченга, Ренкина) и/или для раздачи потребителям [8].

Внутренний процесс парового риформинга метана осуществляется паром, являющимся продуктом электрохимической реакции. Поэтому доступной альтернативой внешнему парогенератору может служить рециркуляция (с помощью эжектора или высокотемпературных вентиляторов) анодных выхлопных газов в подсистему переработки топлива. Такая схема, впервые предложенная компанией Siemens Westinghouse, является наиболее распространенной вследствие присущей ей простоты и наибольшего потенциала относительной эффективности. При использовании схемы рециркуляции анодных выхлопных газов обеспечиваются снижение капитальных затрат на систему (внешний парогенератор не требуется) и высокая эффективность преобразования. Анодные выхлопные газы частично истощаются и содержат много водяного пара вследствие электрохимической конверсии водорода [13].

В процессе парового риформинга также происходит паровая конверсия монооксида углерода, уменьшается количество углекислого газа и повышается риск отложения углерода. При наличии внешнего источника пара необходим дополнительный испаритель, который приводится в действие теплом внутренней системы рекуперации или внешним питанием. Для АРВГ не требуется дополнительный теплообменник (при номинальной нагрузке). Система с АРВГ более надежна, но сложнее в запуске, устройстве и управлении [11]. При переменном токе на выходе ее электрический КПД достигает 60% [14]. Утилизация топлива в ТОТЭ с АРВГ составляет 60–70%. Эффективность внутреннего риформинга на 8% выше, чем внешнего, в той же системе ТОТЭ [15]. Кроме того, процесс внутреннего риформинга в ТОТЭ может протекать при низком мольном соотношении пар/углерод по сравнению с процессом внешнего риформинга. Следует отметить, что при внутреннем риформинге в ТОТЭ каталитическая активность по отношению к углеводородам обычной металлокерамики на основе никеля снижается вследствие осаждения углерода на аноде.

РЕАКЦИИ РИФОРМИНГА

Технологии риформинга метана разрабатывались в течение нескольких десятилетий, но по-прежнему существуют проблемы, связанные со свойствами реагентов и состоянием термодинамической системы. Молекула CH_4 очень стабильна,

так как связь С–Н трудно разорвать. Для риформинга метана требуются интенсивное энергоснабжение реакции вследствие ее высокоэнтальпийной природы и наличие установок для поддержания высокой температуры, что создает проблемы с массо- и теплопередачей, а также приводит к снижению общей эффективности и стабильности процесса [16].

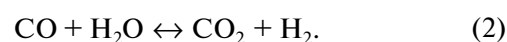
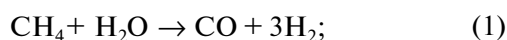
Часто процессами риформинга природного газа в газ, богатый водородом, являются паровой риформинг (SR), частичное окисление метана (CPOx) или автотермический паровой риформинг (ATR).

Паровой риформинг

При паровом риформинге обеспечивается самая высокая производительность по водороду [11]. В результате риформинга метана происходят реакции с получением H_2 , H_2O , O_2 и CO_2 или их смесей в зависимости от условий реализации (температура, давление, количество пара).

Уравнения риформинга и энтальпии реакции ΔH для молекулы алкана общей формулы C_nH_m приведены в табл. 1. При эндотермических реакциях ($\Delta H > 0$) выход веществ со стороны реакции увеличивается при высоких температурах, при экзотермических реакциях ($\Delta H < 0$) выход веществ со стороны реакции повышается при низких температурах. Кроме того, эндотермические реакции обеспечивают более высокую эффективность системы от ввода тепла благодаря внутренней рекуперации, что приводит к повышению химической энергии топливного газа [11].

Паровой риформинг хорошо разработан и наиболее широко используется в процессах переработки метана, поскольку этим способом на централизованных промышленных установках производят примерно 75% водорода из природного газа во всем мире [12]. Он представляет собой каталитический процесс и включает в себя эндотермическую реакцию (паровой риформинг) и экзотермическую реакцию (паровая конверсия монооксида углерода):



Монооксид углерода преобразуется в углекислый газ, при этом увеличивается производство водорода.

Кинетика реакции парового риформинга с катализаторами на основе никеля, особенно в каталитических реакторах, хорошо изучена вследствие промышленного значения этого процесса [17]. Тем не менее исследования часто проводились в условиях или на материалах, которые не воспроизводят структуру анодов ТОТЭ. В литературе имеются данные лишь о небольшом числе

Таблица 1. Реакции риформинга углеводородов

Риформинг	Химическое уравнение	ΔH
SP	$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + \left(n + \frac{1}{2}m\right)H_2$	$\Delta H > 0$
СРОх	$C_nH_m + \frac{1}{2}nO_2 \leftrightarrow nCO + \frac{1}{2}mH_2$	$\Delta H < 0$
ATR	$C_nH_m + kH_2O + \frac{1}{2}(n-k)O_2 \leftrightarrow nCO + \left(k + \frac{1}{2}m\right)H_2$	$\Delta H \approx 0$

исследований кинетики с использованием реальных анодных материалов ТОТЭ.

Паровой риформинг применяется для производства водорода с 1930 г., и этот процесс представлен в многочисленных исследованиях [18–20]. Наиболее часто в качестве катализатора используется никель на подложках из $\alpha-Al_2O_3$, MgO или $(Mg, Al)_3O_4$. Массовая доля никеля составляет около 25%, размер частиц никеля не превышает 10 нм.

Реакция парового риформинга является высокоэнтальпийной ($\Delta H = 206$ кДж/моль), в то время как паровая конверсия монооксида углерода — слегка экзотермической ($\Delta H = -41$ кДж/моль). Это означает, что для протекания общей реакции в систему должна быть подана тепловая энергия. Несколько различных существующих конструкций реакторов [21] обеспечивают такое высокое энергоснабжение.

В традиционном промышленном процессе реакция происходит над частицами катализатора в вертикальных трубах, размещенных в печи, которая нагревается при сжигании природного газа. Температура процесса парового риформинга составляет $t = 700-1000^\circ C$, давление $p = 3.0$ МПа, молярное отношение пара к углероду $s/C = 2.5-4.0$ [18]. Часто организуют реакции в последовательно установленных реакторах при различных условиях. Первый реактор рассчитан на высокую скорость реакции, последующие реакторы — на увеличение мощности благодаря смещению равновесия.

Катализатор в ТОТЭ по конструкции (тонкая пластина) отличается от коммерческого катализатора. Основным каталитическим компонентом является никель, который соединяют с помощью диоксида циркония со стабилизированным оксидом иттрия. Содержание никеля и размер его частиц значительно выше, чем в промышленных катализаторах парового риформинга, что обеспечивает высокую электропроводность. Реакции осуществляются при $t = 600-1000^\circ C$, $s/C \approx 2.0-2.5$, $p = 0.1-1.5$ МПа [22]. Высокое давление теоретически выгодно, так как при этом увеличивается напряжение ячейки и улучшается кинетика процессов на электродах. Однако такие условия

трудно реализовать на практике из-за хрупких конструкций ячеек и уплотнений, которые не переносят больших перепадов давления. Энергию парового риформинга обеспечивают отработанное тепло от электрохимических реакций и омический нагрев. Непрерывный расход водорода в ТОТЭ и высокий расход топлива приводят к полной конверсии метана.

Было бы выгодно, если бы обширные знания, полученные при реализации промышленного парового риформинга, могли быть перенесены на внутренний паровой риформинг в ТОТЭ. Несмотря на то что никель является катализатором в обоих процессах, приведенные ранее сведения показывают, что материал основы, структура катализатора и давление в них не похожи. Это означает, что знания, полученные при ведении промышленного парового риформинга, не обязательно применимы непосредственно к внутреннему риформингу в ТОТЭ.

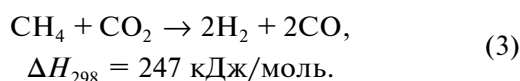
Одна из основных проблем для внутреннего парового риформинга при температурах, используемых в ТОТЭ, заключается в том, что реакция риформинга протекает намного быстрее, чем электрохимические реакции. Это связано с высоким содержанием никеля, которое требуется для обеспечения необходимой электропроводности. При паровом риформинге потребляется энергия, а при электрохимических реакциях она производится, и, поскольку паровой риформинг происходит значительно быстрее, результатом являются охлаждение топлива на входе в ячейку и нагрев его на выходе из нее. Это вызывает большие температурные градиенты, что приводит к тепловому напряжению и снижению эффективности. Таким образом, температурные градиенты в ТОТЭ на метане значительно выше, чем в ТОТЭ, работающем на чистом водороде.

Постепенный отвод тепла при производстве водорода в топливной ячейке позволяет снизить градиенты температуры и концентрации реагентов, что положительно сказывается на производительности. В то же время этот процесс требует детального знания кинетики реакции парового риформинга, чтобы подобрать оптимальные условия протекания реакции, а также структуру или состав анода. В результате целью оптимиза-

ции внутреннего парового риформинга является снижение скорости реакции при сохранении высоких электропроводности и реакционной способности электрохимических реакций. К другим не менее важным проблемам относятся снижение активности процесса вследствие спекания материала анода, его отравления серой и отложения на нем углерода [23].

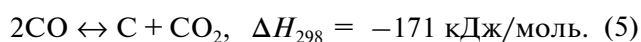
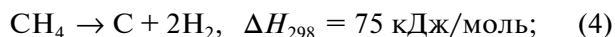
Углекислотная конверсия

Углекислотная конверсия метана (DRM – dioxide methane reforming) с использованием диоксида углерода очень привлекательна для переработки парниковых газов (CH_4 и CO_2) в ценный, обладающий высокой теплотой сгорания синтез-газ как для бытового, так и для промышленного применения. В процессе углекислотной конверсии углекислый газ используется для преобразования метана с получением синтез-газа (H_2 и CO) по следующей реакции:



В действительности такая реакция имеет сложные промежуточные стадии, включающие в себя абсорбцию, диспропорционирование, рекомбинацию и десорбцию. Эти промежуточные процессы обычно влияют на паровую конверсию монооксида углерода, что приводит к мольному отношению пара к монооксиду углерода $s/\text{CO} < 1$ и связанному с этим отложению углерода.

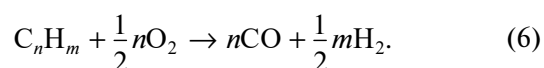
Помимо высокой энергетической нагрузки на прохождение высокоэнталпийных реакций, критической проблемой является потребность в источнике чистого CO_2 в качестве сырья, а также быстрая дезактивация катализатора вследствие накопления углерода на его поверхности. Осаждение кокса происходит или в результате разложения метана, или/и вследствие реакции диспропорционирования CO (реакция Будуара) при производстве водорода:



Поэтому для уменьшения осаждения кокса в реакции DRM требуется использование каталитической системы, которая будет эффективно бороться с побочными негативными процессами. Применение катализаторов на основе никеля и кобальта является предпочтительным в связи с их доступностью, высокой активностью и экономически обоснованной стоимостью. Однако никелевый катализатор страдает от быстрой дезактивации и образования кокса [24].

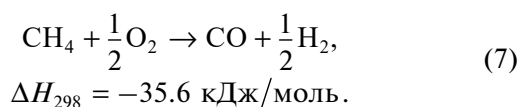
Парциальное окисление

При парциальном окислении метан, природный газ или другие углеводороды нагреваются в присутствии стехиометрического количества чистого кислорода. Этот процесс имеет следующие преимущества по сравнению с паровым риформингом: низкую инерционность, компактность и меньшую чувствительность к изменению топлива. Все больший интерес к реакторам парциального окисления проявляется применительно к области преобразования энергии, особенно в высокотемпературных топливных элементах [25]. Парциальное окисление метана до синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) является высокоэнталпийным процессом и рассматривается как более быстрая, чем паровой риформинг, реакция, которую можно представить следующим образом:



При очень высоких температурах реакция протекает без использования катализатора, однако при его наличии рабочая температура значительно снижается.

Парциальное окисление метана до синтез-газа можно представить в виде следующей реакции:



В ТОТЭ необходимый для СРОх-риформинга кислород может подаваться с воздухом через встроенный байпас на стороне катода [26]. Такая система довольно проста, но имеет относительно низкий электрический КПД (около 35%) вследствие небольшого выхода водорода и более высокого риска отложения углерода при образовании CO [27]. Наиболее изученные катализаторы для СРОх-риформинга аналогичны катализаторам, используемым при паровом риформинге, включая переходные металлы (Ni , Co и Fe), благородные металлы и оксиды перовскита.

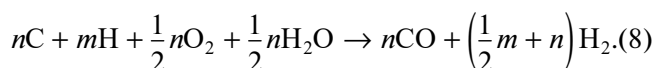
Производству водорода из жидких углеводородов, таких как этанол, метанол и т.д., уделяется значительное внимание вследствие экономической важности и экологических преимуществ [28]. В отличие от SR, паровой риформинг жидких углеводородов включает в себя сложные процессы и промежуточные продукты, которые зависят от поверхности металла [29, 30]. Например, паровой риформинг этанола обычно происходит через промежуточные стадии образования ацетальдегида (CH_3CHO), ацетила (CH_3CO), кетена (CH_2CO), ненасыщенных альдегидов (CHCO) и других органических соединений общего вида, таких как спирты, кетоны, альдегиды, которые образуются на поверхности металлического катализатора. Аналогично обычно идентифицируе-

мыми поверхностными промежуточными видами, образующимися во время парового риформинга метанола, являются метокси $[(\text{OCH})_3]$, формальдегид (OCH_2) , диоксиметилен (OCH_2O) , формиаты (OCHO) [5]. Среди исследованных катализаторы на основе меди, кобальта, марганца являются лучшими с точки зрения стоимости и конверсии [31]. Для сложных жидких углеводородов (дизель) предложены эффективные катализаторы на основе композита из радия, церия и циркония [32].

Автотермический паровой риформинг

Автотермический паровой риформинг представляет собой гибридный процесс, сочетающий парциальное окисление метана с обычным паровым риформингом для запуска ТОТЭ-системы и подачи необходимого тепла в паровой риформинг. Тепло выделяется непосредственно внутри реактора благодаря частичному сгоранию метана. Реакции протекают в адиабатических реакторах, на входе в которые метан частично сгорает, нагреваясь до 1000°C , а затем в слое катализатора непрореагировавшая его часть подвергается паровой конверсии с поглощением тепла.

В общем виде реакцию автотермического риформинга можно представить следующим образом:



Процесс автотермического риформинга является очень гибким и может проводиться в широком интервале температур, давлений, состава сырья и мольного соотношения пар/углерод. Поскольку процесс не требует внешнего источника тепла, возможны повышение эффективности производства водорода и снижение эксплуатационных расходов.

В зависимости от требований к чистоте топлива в твердооксидном топливном элементе, производство синтез-газа в системах риформинга, независимо от его вида и условий протекания процессов, обычно сопровождается дальнейшим этапом очистки. Последняя производится с помощью обычных (короткоцикловая адсорбция и криогенная дистилляция) или нетрадиционных (мембранная сепарация) технологий.

ПРОБЛЕМЫ РИФОРМИНГА ТОПЛИВА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Основной целью исследований топливной ячейки на углеводородном топливе являются повышение долговечности и стабильности ТОТЭ и оптимизация условий эксплуатации при производстве электроэнергии. Такие вопросы, как затраты на изготовление ТОТЭ и электродных ма-

териалов, микроструктурные изменения, деградация анодных материалов во время химических реакций, возникновение дефектов, недостаточный сбор тока и высокая стоимость соединительных материалов и изготовления, а также проектирование системы, являются общими для всех ТОТЭ, независимо от видов топлива [33–36].

При прохождении эндотермического риформинга и экзотермической электрохимической реакции в одном устройстве возникают неприемлемые тепловые напряжения на хрупких керамических материалах. Кроме того, в результате нежелательных побочных реакций образуются твердые углеродные отложения, блокирующие и повреждающие пористые электроды. Однако при избытке пара и воздуха возможно подавление образования углерода или даже удаление его, а также окисление никелевого катализатора в топливном электроде и снижение рабочего напряжения. Наконец, трудно оптимизировать выбор катализатора для различных внутренних реакций, ставя под угрозу общую производительность [12].

Моделирование методами вычислительной гидродинамики является еще одним инструментом для изучения распределения механических, химических и тепловых параметров, который помогает оптимизировать компоненты и конструкции системы риформинга топлива [37, 38]. Существует несколько коммерческих инструментов для моделирования операций ТОТЭ, включая Aspen Hysys® (Aspen Tech), Aspen Plus® (Aspen Tech), ChemCAD® (Chemstations), COCO/COFE® (AmsterCHEM), Cycle-Tempo (Asimptote), DWSIM® (симулятор процесса CAPE-OPEN с открытым исходным кодом), gPROMS® (Siemens Process Systems Engineering), ProSimPlus (ProSim), SimSci PRO/II® (SimSci/Invensys), UniSim® (Honeywell), Comsol® и Ansys®. С помощью этих программных пакетов можно рассчитывать материальный и энергетический балансы, габариты оборудования и стоимость химических процессов, включая ферментацию, дистилляцию, сжигание, газификацию, разделение, фильтрацию, химическую экстракцию, абсорбцию, адсорбцию и кристаллизацию. Кроме того, их применение позволит решать уравнения химических процессов, моделировать, оценивать и оптимизировать системы ТОТЭ в удобной для пользователя среде [39]. Эти программы были использованы для моделирования химической кинетики, реализованной в нуль-мерных, одномерных и двумерных моделях для определения профилей концентрации газа, напряжения и химических процессов в анодной камере ТОТЭ [40]. Однако модели, в которых применяется такое программное обеспечение, нуждаются в точном описании процесса риформинга углеводородного топлива.

Таблица 2. Характеристики процессов переработки метана в электрохимической системе с твердооксидным топливным элементом

Характеристика	Процесс переработки			
	паровой риформинг	парциальное окисление	углекислотная конверсия	автотермический риформинг
Эффективность преобразования топлива, %	85–95	60–75	30–45	75–80
Катализатор	Никелевый	Не требуется	Никелевый	Никелевый
Температура реакции, °С	600–1000	1350–1500	1000–1100	1000–1100
Мольное отношение пара к углероду	2.0–2.5	Не более 1.0	Безводный процесс	1.2
Вид реакции	Эндотермическая	Экзотермическая	Эндотермическая	Изотермическая
Источник энергии	Внешнее тепло	Тепло реакции	Внешнее тепло	Тепло реакции
Риск отложения углерода	Низкий при мольном отношении пара к углероду более 2.0	Высокий	Высокий	Высокий
Скорость процесса	Высокая	Низкая	Низкая	Высокая
Сложность конструкции	Сложная	Несложная	Несложная	Сложная
Расход топлива	Средний	Высокий	Средний	Высокий
Утилизация CO ₂	Отсутствует	Отсутствует	Возможна	Отсутствует
Безопасность процесса	Безопасен	Требуется чистый кислород, что создает проблему безопасности	Безопасен	Горение метана создает проблему безопасности
Остаточное содержание метана, %	3.3	0.15	Более 10.0	0.5
Содержание CO ₂ в продуктах реакции, %	6.9	2.3	0.1	7.7

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Системы ТОТЭ с внешним риформингом не так сложны и более удобны в обращении по сравнению с системами с анодной рециркуляцией выхлопных газов, так как в этом случае воздух или водяной пар можно подавать от внешнего источника и точно контролировать его расход.

Возможными методами риформинга являются паровой риформинг, парциальное окисление метана, углекислотная конверсия метана и автотермический риформинг. Развитие этих технологий обусловлено возможностью улавливания и повторного использования основных компонентов биогаза – CH₄ и CO₂.

На основании литературных данных в табл. 2 приведены результаты сравнительного анализа наиболее часто используемых технологий риформинга углеводородного топлива в электрохимических энергетических системах.

Для преобразования поступающей на твердооксидный топливный элемент углеводородной смеси чаще всего применяется система внутреннего риформинга. Это связано с возможностью использовать тепло топливной ячейки, образующееся в результате электрохимических реакций и омического нагрева. Следовательно, необходимо подавать меньше тепла для предварительного риформинга. Это приведет к снижению эксплуатационных расходов и затрат на оборудование, поскольку основная часть газа будет преобразовываться внутри электрохимической системы и предриформинг топлива потребует в меньшем объеме. Наконец, будет происходить более равномерное распределение температуры в ТОТЭ при условии надлежащего контроля за каталитической активностью.

Прямой внутренний риформинг метана осуществляется непосредственно в ТОТЭ, анод которого обеспечивает разложение метана, что позволяет создать менее сложную систему с высокой

общей тепловой эффективностью при меньших затратах. Однако прямое использование углеводородов в ТОТЭ может привести к осаждению углерода на анодах и отравлению их серой. Кроме того, влияние условий эксплуатации, таких как плотность тока, состав катализаторов и др., на производительность ТОТЭ, работающих на углеводородном топливе, требует дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

1. Эксплуатация ТОТЭ на различном углеводородном топливе, включая биогаз, полученный из биомассы, была областью активных исследований в течение многих десятилетий. Прямой риформинг метана предоставляет новые возможности для разработки устойчивой, энергосберегающей и более дешевой технологии производства водорода и электроэнергии из него. Кроме того, прямое использование различных видов углеводородного топлива позволит значительно снизить системные и эксплуатационные расходы в целях поддержки коммерциализации технологии.

2. Накоплен обширный опыт по проектированию, теоретическим и экспериментальным исследованиям химических процессов и численному моделированию систем риформинга газовых смесей на основе углеводородов в электрохимических энергетических системах. Теоретические изыскания и экспериментальные исследования большей частью основываются на результатах риформинга метана для получения синтез-газа (CO и H_2) в промышленности, хотя очевиден факт несовпадения условий протекания химических реакций, их влияния на функционирование твердооксидного топливного элемента, что связано с необходимостью обеспечить возможность одновременного прохождения риформинга топлива и электрохимического получения тепла и электроэнергии в энергетической системе – процессов, неразрывно связанных между собой и оказывающих взаимное влияние.

3. Несмотря на многолетний опыт использования технологий риформинга, существует множество нерешенных проблем, касающихся отложения углерода на аноде, скорости и эффективности процесса, затрат на изготовление систем риформинга и электродные материалы, микроструктурных изменений или деградации анодных материалов во время химических реакций, энергозатрат на обеспечение процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **A critical** review on global trends in biogas scenario with its up-gradation techniques for fuel cell and future perspectives / Devaraj Thiruseelvi, Anil Kumar Madhava, Ponnusamy Senthil Kumar, Chyi-How Lay // *Int. J.*

Hydrogen Energy. 2021. V. 46. No. 31. P. 16734–16750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.023>

2. **Nakashima R.N., De Oliveira S.** Thermodynamic evaluation of solid oxide fuel cells converting biogas into hydrogen and electricity // *Int. J. Therm. Sci.* 2021. V. 24. No. 3. P. 204–214. <https://doi.org/10.5541/ijot.877847>

3. **Liu J., Ryu J.-H.** Combined heat, hydrogen and power production from seaweed biogas-fueled solid oxide fuel cell (SOFC) system // *Chem. Eng. Trans.* 2020. V. 80. P. 163–168. <https://doi.org/10.3303/CET2080028>

4. **Седнин В.А., Чичко А.А.** Оценка значимости влияния термодинамических факторов на эффективность работы твердооксидных топливных элементов // *Изв. вузов и энергетических объединений СНГ. Энергетика*. 2015. № 6. С. 87–97.

5. **Advances** in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications / S. Sengodan, J. Humphreys, R. Lan, D. Du // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 82. No. 1. P. 761–780. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.071>

6. **Nirmal Kumar S., Appari S., Kuncharam B.V.R.** Techniques for overcoming sulfur poisoning of catalyst employed in hydrocarbon reforming // *Catalysis Surveys Asia*. 2021. V. 25. No. 4. P. 1–27. <https://doi.org/10.1007/s10563-021-09340-w>

7. **Fundamentals** of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels / J. Hanna, S. Yixiang, A. Ghoniem, W.Y. Lee // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2014. V. 40. No. 1. P. 74–111. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.10.001>

8. **Hybrid** solid oxide fuel cells-gas turbine systems for combined heat and power: A review / A. Buonomano, F. Calise, M. Dentice, A. Palombo // *Appl. Energy*. 2015. V. 156. P. 32–85. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.027>

9. **Internal** conversion in the membrane-supported SOFC / A.V. Samoilov, D.A. Agarkov, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin // *ECS Transactions*. 2021. V. 3. No. 1. P. 211–219. <https://doi.org/10.1149/MA2021-03133mtgabs>

10. **Choudhury A., Chandra H., Arora A.** Application of solid oxide fuel cell technology for power generation: A review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2013. V. 20. P. 430–442. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.031>

11. **Control** of oxygen-to-carbon ratio and fuel utilization with regard to solid oxide fuel cell systems with anode exhaust gas recirculation: A review / F. Schäfer, S. Egger, D. Steiner, M. Carré, Rüdiger-A Eichel // *J. Power Sources*. 2022. V. 524. P. 231077. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231077>

12. **Advances** on methane reforming in solid oxide fuel cells / L. Fan, C. Li, L. van Biert, S.-H. Zhou, A.N. Tabish, A. Mokhov, P.V. Aravind, W. Cai // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022. V. 166. P. 112646. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112646>

13. **Observer** designs for fuel processing reactors in fuel cell power systems / H. Gorgun, M. Arcak, S. Varigonda, S. Bortoff // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. V. 30.

- No. 4. P. 447–457.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.024>
14. **Lyu Z., Han M.** Optimization of anode off-gas recycle ratio for a natural gas-fueled 1 kW SOFC CHP System // *ECS Transactions*. 2019. V. 91. No. 1. P. 1591–1600.
<https://doi.org/10.1149/09101.1591ecst>
 15. **Liese E.A., Gemmen R.S.** Performance comparison of internal reforming against external reforming in a solid oxide fuel cell, gas turbine hybrid system // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2005. V. 127. No. 1. P. 86–90.
<https://doi.org/10.1115/1.1788689>
 16. **Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production /** Lei Cai, Tianzhi He, Yanlei Xiang, Yanwen Guan // *Energy*. 2020. V. 207. P. 118296.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118296>
 17. **Hendriksen P.** A mathematical model for internal reforming at composite anodes for solid oxide fuel cells // *Proc. of the 5th Intern Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*. Aachen, Germany, 2–5 June 1997. P. 1319–1328
 18. **Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling /** D. Mogensen, J.-D. Grunwaldt, P.V. Hendriksen, K. Dam-Johansen, J.U. Nielsen // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. No. 1. P. 25–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.091>
 19. **Самойлов А.В., Кириллов В.А., Бредихин С.И.** Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов // *Сб. трудов VI Всерос. конф. “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”*. Черноголовка, 2019. С. 58–59.
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2019/FC.1>
 20. **Живулько С.А., Аваков В.Б., Ландграф И.К.** Некоторые особенности проектирования и отработки моноблочного конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции // *Сб. трудов VI Всерос. конф. “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”*. Черноголовка, 2019. С. 52–54.
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2019/FC.1>
 21. **Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst /** A.K. Avetisov, J.R. Rostrup-Nielsen, V.L. Kuchaev, J.-H. Bak Hansen, A.G. Zyskin, E.N. Shapatina // *J. Mol. Catal. A. Chemical*. 2010. V. 315. No. 2. P. 155–162.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.013>
 22. **Fuel cell handbook (seventh edition) /** U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. Morgantown, West Virginia, 2004. 26507-0880.
 23. **Sehested J.** Four challenges for nickel steam-reforming catalysts // *Catal. Today*. 2006. V. 111. No. 1. P. 103–110.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>
 24. **On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells /** M.A. Abdelkareem, H.T. Waqas, T.S. Enas, M. Assad, A. Anis, S.W. Cha // *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2019. V. 101. P. 361–375.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.025>
 25. **Одновременное получение синтез-газа и водорода в мембранном реакторе /** А.А. Марков, О.В. Меркулов, И.А. Леонидов, М.В. Патракеев // *Сб. трудов. VI Всерос. конф. “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”*. Черноголовка, 2019. С. 49–51.
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2019/FC.48>
 26. **Turgut M.Gür.** Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas // *Prog. Energy Combust. Sci*. 2016. V. 54. P. 1–64.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.004>
 27. **Methane reforming in solid oxide fuel cells: Challenges and strategies /** L. Fan, C. Li, P. Aravind, W. Cai, M. Han, N. Brandon // *J. Power Sources*. 2022. V. 538. No. 1. P. 231573.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231573>
 28. **Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: a review /** A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, A. Basile // *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2014. V. 29. P. 355–368.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.032>
 29. **Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б.** Паровой риформинг метанола в мембранных реакторах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 5. С. 301–314.
 30. **Пат. РФ № RU 2717819 C1.** Способ получения сверхчистого водорода паровым риформингом этанола / Е.Ю. Миронова, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, А.Б. Ярославцев. Заявка № 2019130065 от 25.09.2019. Оpubл. 25.03.2020.
 31. **Самойлов А.В., Кириллов В.А., Бредихин С.И.** Катализаторы, используемые в риформере для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов // *Сб. трудов VI Всерос. конф. “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”*. Черноголовка, 2019. С. 265–267.
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2019/FC.2>
 32. **Структурированные катализаторы и риформеры конверсии жидких углеводородных топлив в водородсодержащий газ /** П.В. Снытников, В.Н. Рожников, Д.И. Потемкин, В.А. Шилов, Н.В. Рубан, Н.А. Кузин, В.А. Собянин // *Сб. трудов VI Всерос. конф. “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”*. Черноголовка, 2019. С. 89–91.
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2019/FC.14>
 33. **Faes A., Hessler-Wyser A., Zryd A.** A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode // *Membranes (Basel)*. 2012. V. 2. No. 3. P. 585–664.
<https://doi.org/10.3390/membranes2030585>
 34. **Badwal S.** Stability of solid oxide fuel cell components // *Solid State Ionics*. 2001. V. 143. No. 1. P. 39–46.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00831-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00831-1)
 35. **Tao S., Irvine J.T.** Discovery and characterization of novel oxide anodes for solid oxide fuel cells // *Chem. Rec*. 2004. V. 4. No. 2. P. 83–95.
<https://doi.org/10.1002/tcr.20003>
 36. **Gorte R.J., Vohs J.M.** Catalysis in solid oxide fuel cells // *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng*. 2011. V. 2. P. 9–30.
<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061010-114148>
 37. **Papurello D., Canuto D., Santarelli M.** CFD model for tubular SOFC stack fed directly by biomass // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. No. 10. P. 6860–6872.

38. **CFD** model for tubular SOFC directly fed by biomass / V. Somano, D. Ferrero, M. Santarelli, D. Papurello // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. No. 1. P. 17421–17434. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.147>
39. **A review** on mathematical modelling of direct internal reforming-solid oxide fuel cells / H.H. Faheem, S.Z. Abbas, A.N. Tabish, L. Fan, F. Maqbool // *J. Power Sources*. 2022. V. 520. No. 2. P. 230857. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230857>
40. **Ahmed K., Föger K.** Analysis of equilibrium and kinetic models of internal reforming on solid oxide fuel cell anodes: effect on voltage, current and temperature distribution // *J. Power Sources*. 2017. V. 343. P. 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.039>

Reforming of Hydrocarbon Fuel in Electrochemical Systems (Review)

A. A. Filimonova^{a,*}, A. A. Chichirov^a, N. D. Chichirova^a, and A. V. Pechenkin^a

^a *Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*

**e-mail: aachichirova@mail.ru*

Abstract—A review is presented of the designs and principles of operation of the systems for conversion of hydrocarbon fuel into synthesis gas (or syngas) to be used for energy generation in solid oxide fuel cells (SOFCs). Most SOFC systems employ methane or methane-rich (biogas, natural gas, industrial or petrochemical waste, etc.) as fuel due to their availability and ease of handling in contrast with hydrogen. The fuel-processing subsystem comprises approximately 50% of the overall electrochemical power facility. The generated heat, which is required for methane reforming, is recycled in fuel cells. Steam needed for the conversion of hydrocarbon fuel is generated in the anode compartment of the fuel cell or in an external steam generator recovering the heat of the exhaust gases of the fuel cell. The employed methods include steam reforming, partial oxidation of methane, carbon dioxide reforming of methane, and autothermal reforming. Steam reforming is the most extensively studied and widely used method. External reforming is employed for conversion of complex hydrocarbon fuels. For methane or natural gas, internal reforming is usually sufficient if the fuel recirculation ratio and steam to carbon and carbon to oxygen ratios are properly kept. Comparison of the existing methods for the production of syngas for SOFCs has revealed that steam reforming features the maximum steam consumption and the highest efficiency of the process. The partial oxidation of methane is an unsafe process due to the use of pure oxygen. Despite its low efficiency, the carbon dioxide conversion of methane offers the recovery of carbon dioxide and contributes additionally to decarbonization of the process. The autothermal reforming has merits of the steam reforming and the methane partial oxidation, but its implementation is a great challenge.

Keywords: solid oxide fuel cell, methane reforming, hydrocarbon fuel, hydrogen power engineering, partial oxidation of methane, carbon dioxide conversion of methane, electrochemical conversion